

Rec'd PCTO 19 APR 2005

POWERED BY **Dialog**

Novel internally colored glasses, useful as micro-optics, integrated optics or inscribed, marked or decorated components, contain sub-microscopic metal particles formed using a weakly absorbed laser beam

Patent Assignee: UNIV MARTIN LUTHER HALLE-WITTENBERG

Inventors: BERG K; BOREK R; RAINER T

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| DE 19841547 | A1 | 20000323 | DE 1041547 | A | 19980911 | 200022 | B |
| DE 19841547 | B4 | 20040408 | DE 1041547 | A | 19980911 | 200425 | |

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1041547 A (19980911)

Patent Details

| Patent | Kind | Language | Page | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|----------|------|-------------|--------------|
| DE 19841547 | A1 | | 3 | C03C-004/00 | |
| DE 19841547 | B4 | | | C03C-004/00 | |

Abstract:

DE 19841547 A1

NOVELTY Novel glasses have internal colored structure elements formed by heating in the focal region of a laser beam which is weakly absorbed so that all requisite positions in the glass can be reached but which is absorbed sufficiently in its focal region for heating metal ions contained in the glass to form sub-microscopic metal particles for coloring the glass.

DETAILED DESCRIPTION An INDEPENDENT CLAIM is also included for production of colored structures, as described above, in glasses.

USE As glasses with internal colored metal structures, used e.g. as components in micro-optics or integrated optics, as inscriptions or markings or as decorations for functional glasses and for artistic purposes.

ADVANTAGE A wide range of one-, two- or three-dimensional colored structures can be produced in a simple manner and in an economically acceptable time without affecting the mechanical properties of the glasses.

pp; 3 DwgNo 0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 13075541

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 41 547 A 1**

⑤ Int. Cl.7:
C 03 C 4/00

②1 Aktenzeichen: 198 41 547.8
②2 Anmeldetag: 11. 9. 1998
④3 Offenlegungstag: 23. 3. 2000

DE 198 41 547 A 1

⑦1 Anmelder:
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06108
Halle, DE

⑦2 Erfinder:
Borek, Reinhard, 06110 Halle, DE; Rainer, Thomas,
06120 Halle, DE; Berg, Klaus-Jürgen, Dr., 06130
Halle, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

⑤4 Gläser mit definierten, dauerhaft farbigen und/oder elektrisch leitfähigen Strukturen und Verfahren zu deren Herstellung

⑤7 Dem Verfahren liegt das Problem zugrunde, farbige Strukturen mit ein bis drei Dimensionen im Inneren von Gläsern nach deren Formgebung zu erzeugen. Durch lokal begrenzte Erwärmung von Volumenelementen im Inneren eines Glases, welches Ionen eines Metalls enthält, das in Form submikroskopischer Partikel im Glas die gewünschte Färbung hervorruft, werden durch die im Glas enthaltenen Reduktionsmittel die Metallionen zu Atomen reduziert und deren Aggregation zu Metallpartikeln stimuliert. Die Erwärmung eines Volumenelementes erfolgt durch in das Glas fokussiertes Laserlicht, das so schwach absorbiert wird, daß der Strahl alle gewünschten Positionen im Glas erreichen kann und seine Absorption nur im Fokusbereich zum für die Partikelbildung ausreichenden Temperaturanstieg führt. Gefärbte Volumenelemente können zu beliebigen Farbstrukturen zusammengesetzt werden. Das Verfahren kann zur Strukturierung in der Mikrooptik, zur Beschriftung und Markierung, aber auch zur Dekoration von Gebrauchsgläsern und für künstlerische Zwecke angewendet werden.

DE 198 41 547 A 1

Gläser, die submikroskopisch kleine Metallpartikel enthalten, zeigen im sichtbaren Spektralbereich eine für das jeweilige Metall charakteristische optische Extinktion. Gold-, Kupfer- und Silberpartikel mit Durchmesser um 10 nm bewirken das bekannte Gold- oder Kupfer Rubin und das Silbergelb. Dies wird zur einheitlichen Färbung von Gläsern genutzt, indem entweder direkt durch entsprechende Zusätze in der Glasschmelze im gesamten Glasvolumen Metallpartikel erzeugt werden oder beim sogenannten Farbbeizen eine metallsalzhaltige Paste auf das Glas aufgebracht wird und bei einer anschließenden Temperung Metallionen über Ionenaustauschprozesse und Diffusion in eine auf einer Seite von der Glasoberfläche begrenzte Schicht, im folgenden oberflächennahe Glasschicht genannt, gelangen, dort durch im Glas enthaltene Reduktionsmittel zu Atomen reduziert werden und sich dann zu Metallpartikeln zusammenlagern.

Die Herstellung farbiger Strukturen (z. B. Beschriftungen), die durch Metallpartikel in oberflächennahen Glasschichten hervorgerufen werden, erfolgt, indem eine metallsalzhaltige Paste durch Masken, Sieb- oder Tampondruck in der gewünschten Struktur auf die Glasoberfläche aufgebracht und über eine anschließende Wärmebehandlung die Metallpartikel in der oberflächennahen Glasschicht erzeugt werden. So wird in Patent DE 40 13 300 ein Verfahren zur Herstellung eines Licht- und Wärmestrahlung dämpfenden Filterbandes in einer Windschutzscheibe durch ein Siebdruckverfahren beschrieben.

Nachteile solcher Verfahren sind der relativ hohe Arbeitsaufwand durch mehrere Produktionsschritte und die Notwendigkeit der Herstellung entsprechender Masken für jede gewünschte Struktur. Zudem sind die auf diese Weise herstellbaren farbigen Strukturen durch die Masken und den Diffusionsprozeß in ihrer kleinsten möglichen Größe und auch in der Präzision begrenzt, so daß sich auf diese Weise keine farbigen Strukturen mit Abmessungen im Bereich von μm , wie sie z. B. für optische Anwendungen notwendig sind, herstellen lassen.

Mit Lasern können farbige Strukturen und Gravuren mit Abmessungen bis hinab in den μm -Bereich auf Oberflächen von Glas, Kunststoffen, Metallen, Keramik usw. hergestellt werden.

Viele dieser Verfahren beruhen jedoch auf einer lokalen Zerstörung der Oberflächenstruktur durch Materialabtrag, -verdampfung, -aufschmelzen oder Einbrennen von Fremdmaterial. Lokale Zerstörungen der Oberflächenstruktur führen immer zu einer Verringerung der mechanischen Beanspruchbarkeit von Glas, die bei vielen Anwendungen aber nicht akzeptiert werden kann. Zudem befinden sich die Strukturen unmittelbar an der Oberfläche des Glases und sind somit mechanisch und chemisch leicht angreifbar.

Die Beschädigung der Oberfläche wird vermieden, wenn die farbigen bzw. streuenden Strukturen in oberflächennahen Schichten oder im Inneren des Materials erzeugt werden.

Die Erzeugung von einer rubinroten Färbung verursachen die Goldpartikel in oberflächennahen Glas schichten durch CO_2 -Laserbestrahlung eines goldionenhaltigen Glases wird in /1/ beschrieben. Es wird dann geschlossen, daß auf diese Weise rot gefärbte Muster und Dekore erzeugt werden können, da durch die CO_2 -Laserbestrahlung nur eine lokale Färbung ausgelöst wird und das unbestrahlte Glas farblos bleibt. Diese Färbung ist jedoch auf oberflächennahe Glasschichten aufgrund des starken Absorptionsvermögens der Gläser bei der Wellenlänge 10,6 μm der CO_2 -Laserstrahlung begrenzt.

Ein Verfahren zur Erzeugung von Markierungen in Keramiken oder Gläsern, die strahlungsempfindliche anorganische Verbindungen enthalten, wird in dem Patent US 4 769 310 beschrieben. Die mit diesem Verfahren erzeugten Markierungen befinden sich ebenfalls in oberflächennahen Schichten.

Ein Verfahren zur Erzeugung nicht nur flächiger, sondern auch räumlicher Strukturen im Volumen von beliebig geformten transparenten Körpern wird in dem Patent US 5 206 496 beschrieben. Auf einen Körper aus Glas oder Plastik wird ein fokussierter Strahl mit hoher Energiedichte gelenkt, für den das Material transparent ist. Im Fokus, der im Inneren des Körpers liegt, bewirkt der Strahl aufgrund der nur bei sehr hohen Energiedichten wirksam werdenden nichtlinearen optischen Eigenschaften eine Ionisierung des Materials und letztlich eine lokal begrenzte Schädigung des Materials, ohne die Bereiche außerhalb des Fokus und die Oberfläche des Körpers wahrnehmbar zu verändern. Diese Schädigungen führen zu einer im Vergleich zum nicht bearbeitenden Material erhöhten Extinktion in den bearbeiteten Bereichen. Die erhöhte Extinktion wird durch Mikrorisse hervorgerufen, die einfallendes Licht streuen und so den Ort, an dem sich der Fokus befunden hat, sichtbar machen. Durch eine Relativbewegung zwischen dem Körper und dem Fokus können auf diese Weise vorbestimmte Strukturen erzeugt werden. Auch in /2/ wird eine Lasertechnologie beschrieben, die es ermöglicht, mittels Laser-Innengravur Bleikristallgläser bis zu mehreren Zentimetern unterhalb der Oberfläche zu bearbeiten. Die Größe der so erzeugbaren Mikrorisse hängt von den Bestrahlungsparametern und der gewünschten Bearbeitungstiefe ab und ist materialspezifisch.

Nachteile dieser durch Mikrorisse erzeugten Strukturen sind die lokale Zerstörung der Glasstruktur im Volumen, die durch die Mikrorissbildung begrenzte kleinste mögliche Größe und Präzision und besonders die "Farblosigkeit" dieser Strukturen.

Den in den Patentansprüchen angegebenen Erfindungen liegt das Problem zugrunde, verschiedenartigste, farbige Strukturen mit ein, zwei oder drei Dimensionen im Inneren von Gläsern auf möglichst einfache Weise in wirtschaftlich vertretbaren Zeiten zu erzeugen, ohne die mechanischen Eigenschaften des Glases zu beeinträchtigen.

Derartige Strukturen könnten als Komponenten der Mikrooptik oder integrierten Optik und als Beschriftungen oder Markierungen wirken, aber auch zur Dekoration von Gebrauchsglas und zur Gestaltung künstlerischer Objekte verwendet werden.

Das Problem wird, wie in den Patentansprüchen angegeben, dadurch gelöst, daß in kleinen Volumenelementen an beliebiger Stelle in einem Glas, das Ionen von Metallen enthält, die in Form submikroskopischer Partikel das Glas färben, solche Partikel ausgeschieden werden, und durch Aneinanderreihung solcherart gefärbter Volumenelemente die gewünschte Farbstruktur aufgebaut wird.

Geeignete Metalle sind z. B. Gold, Kupfer und Silber, die als Ionen im Glas eingebaut, dieses nicht färben. Das bekannte Goldrubinglas ist z. B. nach dem Erstarren der Glasschmelze zunächst farblos und erst eine thermische Behandlung bei Temperaturen oberhalb der Glastransformationstemperatur T_g , das sogenannte Anlassen, verleiht dem Glas die rubinrote Farbe. Durch lokal begrenzte Erwärmung von Volumenelementen kann die Partikelbildung auf diese beschränkt werden. Ausreichend hohe Temperaturen zur Reduktion der Metallionen durch im Glas enthaltene, reduzierend wirkende Ionen, die eigens zu diesem Zweck der Glasschmelze zugesetzt werden z. B. Sn^{2+} im Falle von Goldrubinglas, aus dem Läuterprozeß stammen (z. B. As^{3+} oder Sb^{3+}) oder auch als Verunreinigung der Schmelze in das

Glas gelangt sind (z. B. Fe^{2+}), und zur nachfolgenden Aggregation der Metallatome zu Partikeln dürfen dann nur in dem ausgewählten Volumenelement vorliegen.

Überraschenderweise gelingt eine derartige lokale begrenzte Erwärmung auf Temperaturen oberhalb T_g in für technologische Abläufe genügend kurzen Zeiten unter Ausnutzung linearer Absorptionsprozesse im Fokusbereich von Laserstrahlung, die vom Glas nur schwach absorbiert wird. Die Angabe, daß Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) und Nd:YLF-Laser ($\lambda = 1047 \text{ nm}$) eine geeignete Strahlung für Gläser mit dem Absorptionsverhalten typischen Fachglases liefern, soll den Begriff "schwache Absorption" charakterisieren. Letztere ist Voraussetzung damit erstens jedes beliebige Volumenelement im Glas erreicht werden kann und zweitens die absorbierte Leistung entlang des Strahlweges zum ausgewählten Volumenelement nicht für eine Partikelbildung ausreicht. Die dafür ausreichende Leistungsdichte steht trotz der geringen Absorption aber im Fokusbereich des Laserstrahles, der in das gewählte Volumenelement gelegt wird, zur Verfügung.

Der enge Parameterbereich, in dem die lokal begrenzte Partikelbildung gelingt, kann dadurch erweitert werden, daß Strahlung mehrerer Laser im selben Volumenelement fokussiert wird, oder die Strahlung eines Lasers geteilt und dann aus unterschiedlichen Richtungen im selben Volumenelement konzentriert wird.

Eine Relativbewegung zwischen Fokus und Glaskörper ist erforderlich, um die gewünschte Struktur aus einzelnen farbigen Volumenelementen oder aus farbigen Linien, die bei kontinuierlicher Bewegung entstehen, aufzubauen.

Die Größe eines einzelnen Volumenelementes, das z. B. ein Pixel einer Pixelgraphik sein kann, hängt von der Größe des Strahlquerschnittes im Fokus, der Länge des Fokusbereiches, auch als Rayleigh-Länge bezeichnet, und der Wärmeleitung im Glas während der Zeitdauer der Laserbestrahlung ab. Die Wellenlänge des Laserlichtes bestimmt den kleinsten möglichen Durchmesser und damit die Größe des Volumenelementes senkrecht zur Strahlrichtung. Eine einfache Abschätzung besagt, daß der kleinste mögliche Durchmesser der Wellenlänge des Laserlichtes entspricht. Die Länge des Fokusbereiches, d. h. die Ausdehnung des Volumenelementes in Strahlrichtung, wird durch die Parameter der Fokussierungsoptik bestimmt. Bei einer entsprechend starken Aufweitung des Laserstrahls und der Verwendung kurzbrennweitiger Linsen können Längen des Fokusbereiches in der Größenordnung des kleinsten möglichen Durchmessers erzielt werden. Zu beachten ist hierbei, daß die Brennweite neben der Absorption des Laserlichtes im Glas die maximal mögliche Bearbeitungstiefe im Glas (Entfernung des Laserstrahlfokus von der Glasoberfläche) vorgibt.

Die während der Laserbestrahlung auftretende Wärmeleitung führt zu einer Vergrößerung des einzelnen Volumenelementes. Diese Vergrößerung hängt von der Zeitdauer der Bestrahlung ab und kann durch kleine Bestrahlungszeiten oder Kombination mehrerer zeitlich sehr kurzer aufeinanderfolgender Bestrahlungen auf ein Volumenelement begrenzt werden. Die Bestrahlungsdauer, die zur Bestrahlung eines Volumenelementes notwendig ist, liegt je nach gewünschter Farbintensität im Bereich von Millisekunden bis zu mehreren Sekunden.

/1/ Buerhop, C. "Glasbearbeitung mit Hochleistungslasern", Dissertation, Erlangen, 1994, S. 134–197

/2/ Lenk, A., Mohr, S. Dekorative Glasgestaltung mittels Laser-Innengravur. In: Kurzreferate der 71. Glastechnischen Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft (DGG) in Bayreuth, 26.–28.05.1997, S. 42–45

Patentansprüche

1. Gläser mit farbigen Strukturen, zusammengesetzt aus nicht von der Glasoberfläche begrenzten Volumenelementen, in denen durch Erwärmung im Fokusbereich einer Laserstrahlung, die so schwach absorbiert wird, daß alle erforderlichen Positionen im Glas erreichbar sind und deren Absorption nur im Fokusbereich zu einem genügend starken Temperaturanstieg führt, aus im Glas enthaltenen Ionen von solchen Metallen, die in Form submikroskopischer Partikel Gläser färben, Metallpartikel gebildet werden.

2. Verfahren zur Herstellung farbiger Strukturen in Gläsern, gekennzeichnet dadurch, daß durch Erwärmung von nicht von der Glasoberfläche begrenzten Volumenelementen, aus denen die farbigen Strukturen zusammengesetzt sind, durch fokussierte Laserstrahlung, die so schwach absorbiert wird, daß alle erforderlichen Positionen im Glas erreichbar sind und deren Absorption nur im Fokusbereich zu einem genügend starken Temperaturanstieg führt, um aus im Glas enthaltenen Ionen von solchen Metallen, die in Form submikroskopischer Partikel Gläser färben, Metallpartikel zu bilden, die farbigen Strukturen erzeugt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß die farbigen Strukturen aus einzelnen farbigen Volumenelementen oder Linien durch eine computergesteuerte Relativbewegung zwischen Laserstrahlung und Glas erzeugt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 2 bis 3, gekennzeichnet durch die Verwendung mehrerer Laserstrahlen, die jeweils auf den gleichen Bereich im Glas fokussiert sind oder miteinander wechselwirken.

- Leerseite -



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) **DE 198 41 547 B4** 2004.04.08

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **198 41 547.8**
(22) Anmeldetag: **11.09.1998**
(43) Offenlegungstag: **23.03.2000**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **08.04.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C03C 4/00**
C03C 23/00

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:
**Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06108
Halle, DE**

(72) Erfinder:
**Borek, Reinhard, 06110 Halle, DE; Rainer, Thomas,
06120 Halle, DE; Berg, Klaus-Jürgen, Dr., 06130
Halle, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 41 26 626 C2
DE 16 96 714 B
DE 40 13 300 A1
US 47 69 310

(54) Bezeichnung: **Gläser mit farbigen Strukturen und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Gläser mit farbigen Strukturen, zusammengesetzt aus nicht von der Glasoberfläche begrenzten Volumenelementen, wobei die Strukturen hergestellt sind durch Erwärmung von Volumenelementen des Glases im Fokusbereich einer Laserstrahlung, die so schwach absorbiert wird, dass alle erforderlichen Positionen im Glas erreichbar sind und deren Absorption nur im Fokusbereich zu einem genügend starken Temperaturanstieg führt, um aus im Glas enthaltenen Ionen von solchen Metallen, die in Form submikroskopischer Partikel Gläser färben, Metallartikel zu bilden.

Beschreibung

[0001] Gläser, die submikroskopisch kleine Metallpartikel enthalten, können im sichtbaren Spektralbereich eine für das jeweilige Metall charakteristische optische Extinktion zeigen. Gold-, Kupfer- und Silberpartikel mit Durchmessern um 10 nm bewirken das bekannte Gold- oder Kupferrubin und das Silbergelb. Dies wird zur einheitlichen Färbung von Gläsern genutzt, indem entweder direkt durch entsprechende Zusätze in der Glasschmelze im gesamten Glasvolumen Metallpartikel erzeugt werden oder beim sogenannten Farbbeizen eine metallsalzhaltige Paste auf das Glas aufgebracht wird und bei einer anschließenden Temperung Metallionen über Ionenaustauschprozesse und Diffusion in eine auf einer Seite von der Glasoberfläche begrenzte Schicht, im folgenden oberflächennahe Glasschicht genannt, gelangen, dort durch im Glas enthaltene Reduktionsmittel zu Atomen reduziert werden und sich dann zu Metallpartikeln zusammenlagern.

Stand der Technik

[0002] Die Herstellung farbiger Strukturen (z. B. Beschriftungen), die durch Metallpartikel in oberflächennahen Glasschichten hervorgerufen werden, erfolgt, indem eine metallsalzhaltige Paste durch Masken, Sieb- oder Tampondruck in der gewünschten Struktur auf die Glasoberfläche aufgebracht und über eine anschließende Wärmebehandlung die Metallpartikel in der oberflächennahen Glasschicht erzeugt werden. So wird in Patent DE 40 13 300 ein Verfahren zur Herstellung eines Licht- und Wärmestrahlung dämpfenden Filterbandes in einer Windschutzscheibe durch ein Siebdruckverfahren beschrieben.

[0003] Nachteile solcher Verfahren sind der relativ hohe Arbeitsaufwand durch mehrere Produktionsschritte und die Notwendigkeit der Herstellung entsprechender Masken für jede gewünschte Struktur. Zudem sind die auf diese Weise herstellbaren farbigen Strukturen durch die Masken und den Diffusionsprozeß in ihrer kleinsten möglichen Größe und auch in der Präzision begrenzt, so dass sich auf diese Weise keine farbigen Strukturen mit Abmessungen im Bereich von μm , wie sie z. B. für optische Anwendungen notwendig sind, herstellen lassen.

[0004] Mit Lasern können farbige Strukturen und Gravuren mit Abmessungen bis hinab in den μm -Bereich auf Oberflächen von Glas, Kunststoffen, Metallen, Keramik usw. hergestellt werden.

[0005] Viele dieser Verfahren beruhen jedoch auf einer lokalen Zerstörung der Oberflächenstruktur durch Materialabtrag, -verdampfung, -aufschmelzen oder Einbrennen von Fremdmaterial. Lokale Zerstörungen der Oberflächenstruktur führen immer zu einer Verringerung der mechanischen Beanspruchbarkeit von Glas, die bei vielen Anwendungen aber nicht akzeptiert werden kann. Zudem befinden sich die Strukturen unmittelbar an der Oberfläche des Glases und

sind somit mechanisch und chemisch leicht angreifbar.

[0006] Die Beschädigung der Oberfläche wird vermieden, wenn farbige bzw. streuende oder doppelbrechende Strukturen in oberflächennahen Schichten oder im Inneren des Materials erzeugt werden.

[0007] So wird in der DE Auslegeschrift 169 6714 ein Verfahren beschrieben, mit dem durch Energieabgabe eines intensiven Laserstrahles unter der Oberfläche eines durchsichtigen Werkstückes Spannungen erzeugt werden. Bei Verwendung einer auf die Werkstoffoberfläche aufgelegten Maske, können auf diese Weise Kennzeichen erzeugt werden. Zur Sichtbarmachung muß polarisiertes Licht verwendet werden. Die Spannungen werden dann durch die im polarisierten Licht erkennbare Doppelbrechung sichtbar.

[0008] Die Erzeugung von einer rubinroten Färbung verursachenden Goldpartikeln in oberflächennahen Glas schichten durch CO_2 -Laserbestrahlung eines goldionenhaltigen Glases wird in // beschrieben. Es wird dann geschlussfolgert, dass auf diese Weise rot gefärbte Muster und Dekore erzeugt werden können, da durch die CO_2 -Laserbestrahlung nur eine lokale Färbung ausgelöst wird und das unbestrahlte Glas farblos bleibt. Diese Färbung ist jedoch auf oberflächennahe Glasschichten aufgrund des starken Absorptionsvermögens der Gläser bei der Wellenlänge $10,6 \mu\text{m}$ der CO_2 -Laserstrahlung begrenzt.

[0009] Ein Verfahren zur Erzeugung von Markierungen in Keramiken oder Gläsern, die strahlungsempfindliche anorganische Verbindungen enthalten, wird in dein Patent US 4 769 310 beschrieben. Die mit diesem Verfahren erzeugten Markierungen befinden sich ebenfalls in oberflächennahen Schichten.

[0010] Ein Verfahren zur Erzeugung nicht nur flächiger, sondern auch räumlicher Strukturen im Volumen von beliebig geformten transparenten Körpern wird in dein Patent US 5 206 496 beschrieben. Auf einen Körper aus Glas oder Plastik wird ein fokussierter Strahl mit hoher Energiedichte gelenkt, für den das Material transparent ist. Im Fokus, der im Inneren des Körpers liegt, bewirkt der Strahl aufgrund der nur bei sehr hohen Energiedichten wirksam werdenden nichtlinearen optischen Eigenschaften eine Ionisierung des Materials und letztlich eine lokal begrenzte Schädigung des Materials, ohne die Bereiche außerhalb des Fokus und die Oberfläche des Körpers wahrnehmbar zu verändern. Diese Schädigungen führen zu einer im Vergleich zum nicht bearbeitenden Material erhöhten Extinktion in den bearbeiteten Bereichen. Die erhöhte Extinktion wird durch Mikrorisse hervorgerufen, die einfallendes Licht streuen und so den Ort, an dem sich der Fokus befunden hat, sichtbar machen. Durch eine Relativbewegung zwischen dem Körper und dein Fokus können auf diese Weise vorbestimmte Strukturen erzeugt werden. Auch in /2/ wird eine Lasertechnologie beschrieben, die es ermöglicht, mittels Laser-Innengravur Bleikristallgläser bis zu mehreren Zentimetern unterhalb der Oberflä-

che zu bearbeiten. Die Größe der so erzeugbaren Mikrorisse hängt von den Bestrahlungsparametern und der erwünschten Bearbeitungstiefe ab und ist materialspezifisch.

[0011] Nachteile dieser durch Mikrorisse erzeugten sichtbaren Strukturen sind die lokale Zerstörung der Glasstruktur im Volumen, die durch die Mikrorissbildung begrenzte kleinste mögliche Größe und Präzision und besonders die "Farblosigkeit" dieser Strukturen.

Aufgabenstellung

[0012] Den in den Patentansprüchen angegebenen Erfindungen liegt das Problem zugrunde, verschiedenartigste, farbige Strukturen mit ein, zwei oder drei Dimensionen im Inneren von Gläsern auf möglichst einfache Weise in wirtschaftlich vertretbaren Zeiten zu erzeugen, ohne die mechanischen Eigenschaften des Glases zu beeinträchtigen.

[0013] Derartige Strukturen könnten als Komponenten der Mikrooptik oder integrierten Optik und als Beschriftungen oder Markierungen wirken, aber auch zur Dekoration von Gebrauchsglas und zur Gestaltung künstlerischer Objekte verwendet werden.

[0014] Das Problem wird, wie in den Patentansprüchen angegeben, dadurch gelöst, dass in kleinen Volumenelementen an beliebiger Stelle in einem Glas, das Ionen von Metallen enthält, die in Form submikroskopischer Partikel das Glas färben, solche Partikel ausgeschieden werden, und durch Aneinanderreihung solcherart gefärbter Volumenelemente die gewünschte Farbstruktur aufgebaut wird.

[0015] Geeignete Metalle sind z. B. Gold, Kupfer und Silber, die als Ionen im Glas eingebaut, dieses nicht färben. Das bekannte Goldrubinglas ist z. B. nach dem Erstarren der Glasschmelze zunächst farblos und erst eine thermische Behandlung bei Temperaturen oberhalb der Glastransformationstemperatur T_g , das sogenannte Anlassen, verleiht dem Glas die rubinrote Farbe. Durch lokal begrenzte Erwärmung von Volumenelementen kann die Partikelbildung auf diese beschränkt werden. Ausreichend hohe Temperaturen zur Reduktion der Metallionen durch im Glas enthaltene, reduzierend wirkende Ionen, die eigens zu diesem Zweck der Glasschmelze zugesetzt werden z. B. Sn^{2+} im Falle von Goldrubinglas), aus dem Läuterprozeß stammen (z. B. As^{3+} , oder Sb^{3+}) oder auch als Verunreinigung der Schmelze in das Glas gelangt sind (z. B. Fe^{2+}), und zur nachfolgenden Aggregation der Metallatome zu Partikeln dürfen dann nur in dem ausgewählten Volumenelement vorliegen.

[0016] Überraschenderweise gelingt eine derartige lokale begrenzte Erwärmung auf Temperaturen oberhalb T_g , ohne dass die Glasstruktur zerstört wird, oder Spannungen aufgebaut werden, in für technologische Abläufe genügend kurzen Zeiten unter Ausnutzung linearer Absorptionsprozesse im Fokusbereich von Laserstrahlung, die vom Glas nur schwach

absorbiert wird. Die Angabe, dass ND:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) und Nd:YLF-Laser ($\lambda = 1047 \text{ nm}$) eine geeignete Strahlung für Gläser mit dem Absorptionsverhalten typischen Flachglases liefern, soll den Begriff "schwache Absorption" charakterisieren. Letztere ist Voraussetzung damit erstens jedes beliebige Volumenelement im Glas erreicht werden kann und zweitens die absorbierte Leistung entlang des Strahlweges zum ausgewählten Volumenelement nicht für eine Partikelbildung ausreicht. Die dafür ausreichende Leistungsdichte steht trotz der geringen Absorption aber im Fokusbereich des Laserstrahles, der in das gewählte Volumenelement gelegt wird, zur Verfügung.

[0017] Eine Relativbewegung zwischen Fokus und Glaskörper ist erforderlich, um die gewünschte Struktur aus einzelnen farbigen Volumenelementen oder aus farbigen Linien, die bei kontinuierlicher Bewegung entstehen, aufzubauen.

[0018] Die Größe eines einzelnen Volumenelementes, das z. B. ein Pixel einer Pixelgraphik sein kann, hängt von der Größe des Strahlquerschnittes im Fokus, der Länge des Fokusbereiches, auch als Rayleigh-Länge bezeichnet, und der Wärmeleitung im Glas während der Zeitdauer der Laserbestrahlung ab. Die Wellenlänge des Laserlichtes bestimmt den kleinsten möglichen Durchmesser und damit die Größe des Volumenelementes senkrecht zur Strahlrichtung. Eine einfache Abschätzung besagt, dass der kleinste mögliche Durchmesser der Wellenlänge des Laserlichtes entspricht. Die Länge des Fokusbereiches, d. h. die Ausdehnung des Volumenelementes in Strahlrichtung, wird durch die Parameter der Fokussierungsoptik bestimmt. Bei einer entsprechend starken Aufweitung des Laserstrahls und der Verwendung kurzbrennweitiger Linsen können Längen des Fokusbereiches in der Größenordnung des kleinsten möglichen Durchmessers erzielt werden. Zu beachten ist hierbei, dass die Brennweite neben der Absorption des Laserlichtes im Glas die maximal mögliche Bearbeitungstiefe im Glas (Entfernung des Laserstrahlfokus von der Glasoberfläche) vorgibt.

[0019] Die während der Laserbestrahlung auftretende Wärmeleitung führt zu einer Vergrößerung des einzelnen Volumenelementes. Diese Vergrößerung hängt von der Zeitdauer der Bestrahlung ab und kann durch kleine Bestrahlungszeiten oder Kombination mehrerer zeitlich sehr kurzer aufeinanderfolgender Bestrahlungen auf ein Volumenelement begrenzt werden. Die Bestrahlungsdauer, die zur Bestrahlung eines Volumenelementes notwendig ist, liegt je nach gewünschter Farbtintensität im Bereich von Millisekunden bis zu mehreren Sekunden.

/1/ Buerhop, C. "Glasbearbeitung mit Hochleistungslasern", Dissertation, Erlangen, 1994, S. 134-197

/2/ Lenk, A., Mohr, S. Dekorative Glasgestaltung mittels Laser-Innengravur. In: Kurzreferate der 71.

Glastechnischen Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft (DGG) in Bayreuth, 26.-28.05.1997, S. 42-45

Patentansprüche

1. Gläser mit farbigen Strukturen, zusammengesetzt aus nicht von der Glasoberfläche begrenzten Volumenelementen, wobei die Strukturen hergestellt sind durch Erwärmung von Volumenelementen des Glases im Fokusbereich einer Laserstrahlung, die so schwach absorbiert wird, dass alle erforderlichen Positionen im Glas erreichbar sind und deren Absorption nur im Fokusbereich zu einem genügend starken Temperaturanstieg führt, um aus im Glas enthaltenen Ionen von solchen Metallen, die in Form submikroskopischer Partikel Gläser färben, Metallpartikel zu bilden.

2. Verfahren zur Herstellung farbiger Strukturen in Gläsern durch computergesteuerte Relativbewegung zwischen einem fokussierten Laserstrahl und dem Glas, gekennzeichnet dadurch, dass durch Erwärmung von nicht von der Oberfläche begrenzten Volumenelementen, aus denen die farbigen Strukturen zusammengesetzt sind, durch fokussierte Laserstrahlung, die so schwach absorbiert wird, dass alle erforderlichen Positionen im Glas erreichbar sind und deren Absorption nur im Fokusbereich zu einem genügend starken Temperaturanstieg führt, um aus im Glas enthaltenen Ionen von solchen Metallen, die in Form submikroskopischer Partikel Gläser färben, Metallpartikel zu bilden, die farbigen Strukturen erzeugt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen